

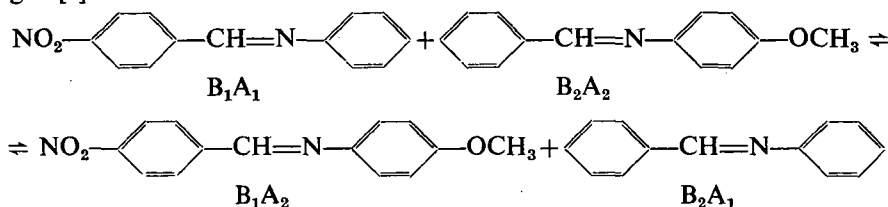
# A SCHIFF-BÁZISOK KÖZÖTTI AMINCERE KINETIKAI VIZSGÁLATA

NAGY PÁL

Korábbi közleményeinkben [1, 2, 3] már foglalkoztunk a Schiff-bázisok és primer aminok kölcsönhatásával, és megállapítottuk a reakció során bekövetkező amin-csere legfontosabb törvényszerűségeit. A vizsgálati eredmények szerint a Schiff-bázisok aminkomponense akkor cserélődik ki, ha a reagáló primer amin bázicitása nagyobb, mint a Schiff-bázis felépítésében résztvevő amin bázicitása. Ennek megfelelően elsősorban aromás aminkomponens cserélhető alifás aminnal, s ilyenkor a reakció gyakorlatilag egyirányú. Aromás aminkomponens aromás primer aminnal cserélve a folyamat egyensúlyra vezet, melynek helyzetét a szubsztituensek jelentősen befolyásolják [2]. A reakciót savak katalizálják, s a katalizált reakció sebességmeghatározó lépése a Schiff-bázis protonált és a primer amin nemprotonált molekuláiból a megfelelő átmeneti komplex keletkezése.

Várható, hogy a Schiff-bázisok és primer aminok között lejátszódó reakcióhoz hasonlóan, Schiff-bázisok kölcsönhatásában is bekövetkezhethet az aminkomponensek cseréje. Ilyen típusú átalakulásokat először Ingold és Pigott [4] vizsgált. Cehanskij [5] néhány Schiff-bázisnál azt tapasztalta, hogy oldatban nem, de olvadékban bekövetkezik az amincsere. Tóth Gábor [6] aprotos oldószerekben vizsgálva az „átschiffezés” folyamatát és az NMR spektrum változását mérve, több reakciónál meghatározta a sebességi állandót. Erős protonkatalízist tapasztalt és valószínűsítette, hogy két Schiff-bázis kölcsönhatásában az egyik bázis protonált és a másik bázis nemprotonált molekulájának kapcsolódása indítja el a reakciót. A sebességi állandót másodrendnek megfelelően számította, illetve bizonyította, hogy a katalizált reakcióban a sav kinetikusan elsőrendnek megfelelően vesz részt. Kinetikai szempontból viszont a részfolyamatokat nem vette számításba, így nem utalt a mért sebességi állandó összetett voltára sem. Tóth G. megállapítása szerint nehézséget jelent az NMR technika alkalmazásánál, hogy a szükséges töménységű (0,1–1 mol/dm<sup>3</sup>) oldatok előállítását esetenként az oldékonyság akadályozza, és csak viszonylag lassú reakcióknál ( $k \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) követhető a változás. A mérés technika érzékenysége sem nagyon jó.

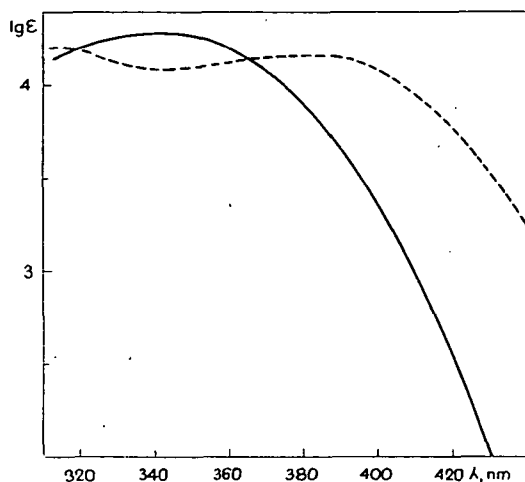
A Schiff-bázisok közötti amincsere lejátszódása sok esetben a látható, ill. az ultraibolya spektrum változásának mérésével is követhető. E módszer elég érzékeny és a mérés igen híg oldatokkal is elvégezhető. Az alábbiakban a Tóth Gábor által is vizsgált [6]



reakcióval kapcsolatos kísérleti eredményeinket ismertetjük és javaslatot teszünk a savkatalizált reakció részfolyamatainak kinetikai leírására is.

## Kísérleti rész

A vizsgált Schiff-bázisokat a komponensek etanolos oldatának összeöntésével állítottuk elő, és a tisztaságukat átkristályosítás után op. mérésel ellenőriztük. A kinetikai méréseket 25 °C-on abs. benzolban végeztük, savkatalizátorként trifluor-ecetsavat, illetve pikrinsavat használtunk. A reakció követésére spektrofotometriás módszerrel alkalmaztunk, miután a kiindulási és a keletkező Schiff-bázisok abszorpciója 400 nm körül jelentősen különbözik (1. ábra). A reagáló Schiff-bázisok koncentrációja  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ , a katalizáló savak koncentrációja  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> nagyságrendű volt. Egy-egy mérésnél a savkoncentráció állandóságát  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> N, N-dimetil-anilinnel biztosítottuk.



1. ábra  
—  $B_1A_1$  és  $B_2A_2$ , .....  $B_1A_2$  és  $B_2A_1$   
móláris elnyelése benzolban

## Kísérleti eredmények

A reakció kinetikai rendjének megállapítása céljából a katalizáló sav (HA) állandó koncentrációja mellett, változtattuk a Schiff-bázisok ( $B_1A_1$ ,  $B_2A_2$ ) kiindulási koncentrációját, illetve a bázisok állandó koncentrációja mellett a savkoncentrációt, és meghatároztuk a kezdeti sebességeket. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

Az adatok logaritmikus ábrázolását a 2., 3. ábra szemlélteti, s az egyenesek meredekségéből megállapítható, hogy a reakció a bázisokra együttesen másodrendű és a savra elsőrendű.

A folyamat egyensúlyra vezet, a mért egyensúlyi állandókat a 2. táblázatba gyűjtöttük össze.

Az egyensúlyi állandó értéke mintegy 50%-al nagyobb a Tóth G. által meghatározott értéknél [6].

Az előzőekkel összhangban a reakció sebességi állandóját a

$$k = \frac{x_e}{2c_0(c_0 - x_e)t} \ln \frac{x(c_0 - 2x_e) + c_0x_e}{c_0(x_e - x)}$$

1. táblázat

p-NO<sub>2</sub>-benzál-anilin és benzál-p-metoxi-anilin közötti reakció  
kezdeti sebességei 25 °C-on, benzolban, trifluor-ecetsav katalizátorral

[HA] <sub>0</sub> = 1,31 · 10 <sup>-4</sup> mol · dm <sup>-3</sup>		[B <sub>1</sub> A <sub>1</sub> ] <sub>0</sub> = [B <sub>2</sub> A <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = c <sub>0</sub> = 5 · 10 <sup>-4</sup> mol · dm <sup>-3</sup>	
[B <sub>1</sub> A <sub>1</sub> ] <sub>0</sub> = [B <sub>2</sub> A <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = c <sub>0</sub> mol · dm <sup>-3</sup>	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$ mol · dm <sup>-3</sup> · min <sup>-1</sup>	[HA] <sub>0</sub> mol · dm <sup>-3</sup>	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$ mol · dm <sup>-3</sup> · min <sup>-1</sup>
5 · 10 <sup>-4</sup>	8,18 · 10 <sup>-6</sup>	6,65 · 10 <sup>-5</sup>	4,28 · 10 <sup>-6</sup>
7,5 · 10 <sup>-4</sup>	1,96 · 10 <sup>-5</sup>	1,31 · 10 <sup>-4</sup>	8,18 · 10 <sup>-6</sup>
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,32 · 10 <sup>-5</sup>	2,62 · 10 <sup>-4</sup>	1,76 · 10 <sup>-5</sup>

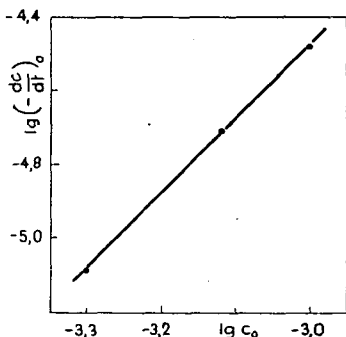
2. táblázat

p-NO<sub>2</sub>-benzál-anilin és benzál-p-metoxi-anilin reakciójának  
egyensúlyi állandója 25 °C-on, benzolban

c <sub>0</sub> mol · dm <sup>-3</sup>	[HA] <sub>0</sub> mol · dm <sup>-3</sup>	K
5 · 10 <sup>-4</sup>	1,31 · 10 <sup>-4</sup>	1,62
7,5 · 10 <sup>-4</sup>	1,31 · 10 <sup>-4</sup>	1,69
1 · 10 <sup>-3</sup>	1,31 · 10 <sup>-4</sup>	1,76
5 · 10 <sup>-4</sup>	6,65 · 10 <sup>-5</sup>	1,67
5 · 10 <sup>-4</sup>	2,62 · 10 <sup>-4</sup>	(1,47)
1 · 10 <sup>-3</sup>	6,65 · 10 <sup>-5</sup>	1,63

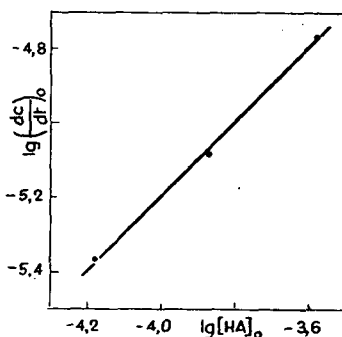
közéérték:

1,67



2. ábra

$\lg \left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$  változása  $\lg c_0$  függvényében



3. ábra

$\lg \left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$  változása  $\lg [HA]_0$  függvényében

összefüggéssel számoltuk, ahol  $x_e$  a reakcióban keletkező bázisok egyensúlyi koncentrációja. Megjegyzendő, hogy egy-egy mérésnél az így számított sebességi állandók a reakció előre haladásával kisebb-nagyobb mértékben emelkedő tendenciát mutatnak.

Pikrinsav katalizátort használva a kísérleti adatok azonos nagyságrendűek mint trifluor-ecetsav alkalmazásával, és a sebességi állandó emelkedő tendenciája nem tapasztalható.

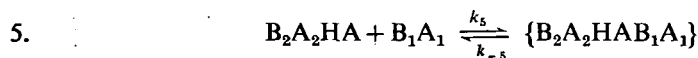
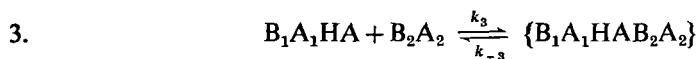
Katalizátor nélkül, benzolos oldatban a reakció igen kis sebességgel játszódik le; kb. 1 hónap szükséges az egyensúlyi állapot eléréséhez. A sebességi állandó  $10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  nagyságrendű, ami megfelel Tóth Gábor hasonló relatív permittivitású oldószerben mért adatának [6].

### A kísérleti eredmények értelmezése

Az azometin-csoport elektronszerkezetét és reakcióképességét figyelembe véve feltételezhető, hogy a Schiff-bázisok közötti amincsere lényegében hasonló mechanizmus szerint játszódik le, mint a Schiff-bázisok és primer aminok között [1]. Ennek megfelelő a Tóth Gábor által javasolt reakciómechanizmus is [6]. Aprotonos, kis relatív permittivitású oldószerben azonban nem valószínű a Schiff-bázis molekulák általa feltételezett protonálódása, s így pozitív ionok létrejötte. Helyesebb, ha a Schiff-bázisok és a katalizáló sav kölcsönhatásában hidrokötéssel kapcsolódó asszociátumok keletkezésével számolunk. Ezt támasztják alá vezetőképességi méréseink is, amely szerint a Schiff-bázisok benzolos oldatának elektromos vezetése a katalizáló sav hatására észrevehetően nem változik. Így a vizsgált folyamatban a Schiff-bázisok és a katalizáló sav molekuláinak kölcsönhatása:



A savval asszociált molekulákban az elektroneltolódás miatt erősödik az azometin-szénatom elektrofil jellege, ezért azt eredményesen támadhatja egy másik, savval nem asszociált Schiff-bázis molekula nukleofil nitrogénje. A keletkező dimer átmeneti komplex átrendeződésével [6] új Schiff-bázisok keletkezhetnek. Az amincsere így két párhuzamos folyamatban játszódik le:



Természetesen a keletkező Schiff-bázisok szintén asszociációs egyensúlyban vannak a katalizáló savval:



Az átmeneti komplexekre a kvázistacionárius koncentráció feltételét alkalmazva, az új Schiff-bázisok keletkezésének sebessége:

$$v_4 = \frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4} [\text{B}_1\text{A}_1\text{HA}] [\text{B}_2\text{A}_2] - \frac{k_{-3} k_{-4}}{k_{-3} + k_4} [\text{B}_1\text{A}_2] [\text{B}_2\text{A}_1\text{HA}] \quad (1)$$

$$v_6 = \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6} [\text{B}_2\text{A}_2\text{HA}] [\text{B}_1\text{A}_1] - \frac{k_{-5} k_{-6}}{k_{-5} + k_6} [\text{B}_2\text{A}_1] [\text{B}_1\text{A}_2\text{HA}]. \quad (2)$$

A két egyenletet összeadva, majd az 1., 2., 7., 8. folyamatok egyensúlyi állandóját figyelembe véve, az amincsere sebessége:

$$v = v_4 + v_6 = k_1[B_1A_1HA][B_2A_2] - k_{-1}[B_2A_1HA][B_1A_2] \quad (3)$$

ahol

$$k_1 = \frac{k_3k_4}{k_{-3} + k_4} + \frac{k_5k_6K_1}{(k_{-5} + k_6)K_1} \quad (4)$$

$$k_{-1} = \frac{k_{-2}k_{-4}}{k_{-5} + k_4} + \frac{k_{-5}k_{-6}K_7}{(k_{-5} + k_6)K_8} \quad (5)$$

Miután a fenti egyenletek szerint az alsó és felső nyíl irányában menő reakció sebessége azonos módon írható le, a továbbiakban csak az utóbbit vizsgáljuk, amely a (3) egyenletből:

$$\bar{v} = k_1[B_1A_1HA][B_2A_2] \quad (6)$$

Az 1., 2. folyamat egyensúlyi állandója:

$$K_1 = \frac{[B_1A_1HA]}{[B_1A_1][HA]} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[B_2A_2HA]}{[B_2A_2][HA]} \quad (8)$$

A kiindulási Schiff-bázisok mindenkor koncentrációjára viszont érvényes, hogy:

$$[B_1A_1]_0 - x = [B_1A_1HA] + [B_1A_1] \quad (9)$$

$$[B_2A_2]_0 - x = [B_2A_2HA] + [B_2A_2] \quad (10)$$

A (7) és (9) egyenletekből:

$$[B_1A_1HA] = \frac{K_1[HA](B_1A_1]_0 - x)}{1 + K_1[HA]} \quad (11)$$

és a (8), (10) egyenletekből:

$$[B_2A_2] = \frac{[B_2A_2]_0 - x}{K_2[HA] + 1} \quad (12)$$

(11)-et, (12)-t (6)-ba helyettesítve, a felső nyíl irányába menő reakció sebessége:

$$\bar{v} = \frac{k_1K_1[HA]}{(1 + K_1[HA])(1 + K_2[HA])} (B_1A_1]_0 - x)([B_2A_2]_0 - x) \quad (13)$$

Miután a vizsgálati körülmények mellett egy-egy mérésnél [HA] konstansnak tekinthető, (13) szerint — a kísérleti eredményekkel összhangban — a reakció kinetikusan másodrendű. A mért sebességi állandó azonban a (4) és (13) egyenleteknek megfelelően, magába foglalja a részfolyamatok sebességi és egyensúlyi állandóit.

A kísérleti vizsgálatoknál a savkoncentráció állandóságának biztosítása céljából, a savhoz viszonyítva mintegy százszoros feleslegben N,N-dimetil-anilint (D) alkalmaztunk. A katalizáló sav és D kölcsönhatása:



és lényegében ez a folyamat határozza meg  $[HA]$ -t a reakciórendszerben, miután D a Schiff-bázisoknál erősebb bázis, és koncentrációja mintegy tízszer nagyobb a Schiff-bázisok koncentrációjánál. A koncentráció-arányok miatt  $[D] \approx [D]_0$ , s így

$$[HA] \approx \frac{[HA]_0}{K[D]_0 + 1}, \quad (14)$$

ahol K a 9. folyamat egyensúlyi állandója. Így állandó  $[D]_0$  mellett,  $[HA]$  arányos a sav kiindulási koncentrációjával. Ennek figyelembe vételével a savra meghatározott elsőrend a (13) egyenlet szerint akkor lehetséges, ha  $K_1 [HA] \ll 1$ , illetve  $K_2 [HA] \ll 1$ . Az N,N-dimetil-anilin nagy, s ebből következően  $[HA]$  igen kis koncentrációját figyelembe véve, e feltétel teljesülése igaznak látszik, s így a levezetett összefüggések összhangban vannak a kísérleti tapasztalatokkal.

Trifluor-ecetsav katalizátort alkalmazva, egy-egy mérésnél az előzők szerint számított sebességi állandók némileg növekvő tendenciát mutatnak. Ennek magyarázata véleményünk szerint az, hogy a sav kis mennyiségű vizet tartalmazhat, s így valamelyest a Schiff-bázisok hidrolízise is bekövetkezhet. A keletkező szabad aminosokkal viszont az új Schiff-bázisokat eredményező amincsere könnyen lejátszódik, s ez növeli a mért sebességi állandókat. Pikrinsavval e jelenséget nem tapasztaltuk, megfelelően annak, hogy ez esetben a rendszer vízmentessége nagyobb valószínűséggel biztosítható.

### Összefoglalás

Spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk a p-nitro-benzál-anilin és benzál-p-metoxi-anilin reakciójában lejátszódó savkatalizált amincsere kinetikáját. Oldószerként benzolt, katalizátorként trifluor-ecetsavat, ill. pikrinsavat alkalmaztunk. A feltételezhető részfolyamatokat figyelembe véve levezettük a reakció sebességi egyenletét. Az így nyert összefüggés megfelel a kísérleti tapasztalatnak; a Schiff-bázisokra vonatkoztatva a reakció másodrendű, és a katalizáló savra vonatkoztatva elsőrendű.

### IRODALOM

- [1] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 158. 1972.
- [2] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 79. 145. 1973.
- [3] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 80. 92. 1974.
- [4] C. K. INGOLD, H. PIGOTT: J. Chem. Soc. 121. 2793. 1922.
- [5] P. C. CEHANSZKU: Zs. Org. Himii, 6. 788. 1970.
- [6] TÓTH G.: Kandidátusi Disszertáció, Budapest, 1972.

## KINETISCHE UNTERSUCHUNG DES AMINAUSTAUSCHES ZWISCHEN DEN SCHIFF-BASEN

PÁL NAGY

Auf spektrophotometrischem Wege wurde die Kinetik des in der Reaktion von p-Nitro-benzal-anilin und Benzal-p-methoxy-anilin sich abspielenden säurekatalysierten Aminaustausches untersucht. Als Lösungsmittel fand Benzol und als Katalysator Trifluor-essigsäure bzw. Pikrinsäure Verwendung. Unter Berücksichtigung der zu vermutenden Teilprozesse wurde die Gleichung der Geschwindigkeit der Reaktion abgeleitet. Der so erhaltene Zusammenhang entspricht den experimentellen Erfahrungen; auf die Schiff-Basen bezogen ist die Reaktion von erster, und hinsichtlich der katalysierenden Säure von zweiter Ordnung.

# КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНО-ОБМЕНА МЕЖДУ ШИФФАМИ

ПАЛ НАДЬ

При помощи спектрометрического метода нами была исследована кинетика аминно-обмена, происходившегося при реакции п — нитро — бензал — анилина и бензал — п — метокси — анилина, катализованного кислотой. В качестве растворителя применялся бензол, в качестве катализатора применялись трифтор-уксусная кислота и пикриновая кислота. Учитывая разные фазисы реакции нами было установлено уравнение скорости протекания реакции. В результате эксперимента нами было установлено, что с точки зрения базисов Шиффа реакция имеет второстепенное значение, а для кислот-катализаторов имеет первостепенное значение.